

南方某城市大型水厂出厂水有机污染物混合暴露的健康风险评估

薛潘琪^{1a, 1b, 1c}, 殷园园^{1a, 1b, 1c}, 赵丹阳^{1a, 1b, 1c}, 宣亚男^{1a, 1b, 1c}, 王翔², 赵忠林², 王霞^{1a, 1b, 1c}

1. 复旦大学 a. 公共卫生学院环境卫生学教研室 b. 公共卫生安全教育重点实验室 c. 健康风险预警治理协同创新中心, 上海 200032

2. 上海市化工职业病防治院中心实验室, 上海 200041

摘要:

[背景] 有机污染严重威胁生活饮用水水质, 人群长期低剂量混合暴露于饮用水有机污染物存在极大的健康隐患。

[目的] 调查位于长江入海口的南方某城市某大型水厂出厂水中多氯联苯 (PCBs)、多环芳烃 (PAHs)、有机氯农药 (OCPs) 和邻苯二甲酸酯 (PAEs) 这 4 类共 69 种有机物污染状况, 并进行混合暴露健康风险评估。

[方法] 2018 年 9 月采集水厂出厂水 400 L, 采用固相萃取技术富集水样中有机物, 通过气相色谱质谱联用仪定量分析 PCBs、PAHs、OCPs 和 PAEs 这 4 类有机污染物浓度水平, 采用美国环境保护署 (EPA) 推荐的风险评估方法对出厂水中检出的单个有机物和混合暴露进行非致癌和致癌风险评估。

[结果] 在出厂水中检出 6 种 PAEs 类物质、6 种 PAHs 类物质, 5 种 OCPs 类物质和 1 种 PCBs 类物质, 总质量浓度 (后称浓度) 为 $477.28 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 单一物质浓度范围为 $0.02 \sim 278.21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 4 类物质浓度排序如下: $\text{PAEs} > \text{OCPs} > \text{PAHs} > \text{PCBs}$ 。对 3 类 11 种有机物进行非致癌风险评估, 在集中趋势暴露 (CTE) 和合理最大暴露 (RME) 两种暴露场景下, 各年龄段的各类有机物混合暴露非致癌总风险分别处于 10^{-5} 、 10^{-4} 水平, 均远低于 1.0, 风险处于可接受水平。PCB167、萘、萘、滴滴涕、 β -六六六、邻苯二甲酸-2-乙基酯 6 种检出有机物致癌风险评估显示: CTE 场景下混合暴露的终生总致癌风险 (7.11×10^{-7}) 处于美国 EPA 推荐的可忽视水平 ($< 10^{-6}$); RME 场景下终生总致癌风险 (2.18×10^{-6}) 超过 10^{-6} , 介于可接受风险水平 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$), 其中风险最高的是 β -六六六 (1.67×10^{-6}), 占终生总致癌风险的 76.43%; 经口摄入和皮肤接触是目标物致癌风险的主要暴露途径。

[结论] 该水厂出厂水存在一定程度的有机物污染, 其中纳入美国 EPA 和我国饮用水水质标准的目标物均未超标。出厂水中有机物混合暴露的终生总致癌风险超过可忽视水平, 有机氯农药 β -六六六贡献率最高, 虽处于可接受的风险范围, 但不可忽视终生暴露于该水厂出厂水可能存在的致癌风险。

关键词: 出厂水; 有机污染物; 多氯联苯; 多环芳烃; 有机氯农药; 邻苯二甲酸酯; 非致癌风险; 致癌风险

Health risk assessment of exposure to mixtures of organic pollutants in finished water in a large drinking water treatment plant from a city in southern China XUE Panqi^{1a, 1b, 1c}, YIN Yuanyuan^{1a, 1b, 1c}, ZHAO Danyang^{1a, 1b, 1c}, XUAN Yanan^{1a, 1b, 1c}, WANG Xiang², ZHAO Zhonglin², WANG Xia^{1a, 1b, 1c} (1.a.Department of Environmental Health, School of Public Health b.Key Laboratory of Public Health Safety of Ministry of Education c.Collaborative Innovation Center of Social Risks Governance in Health, Fudan University, Shanghai 200032, China; 2.Central Laboratory, Shanghai Institute of Occupational Disease for Chemical Industry, Shanghai 200041, China)

Abstract:

[Background] Serious organic pollution in aquatic environments threatens the quality of drinking water. Long-term low-dose exposure to multiple organic pollutants in drinking water poses potential hazards to human health.

[Objective] This study investigates the pollution of 69 organic compounds in four categories

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2021.21058

基金项目

国家自然科学基金资助项目 (81472934); 上海市第五轮公共卫生体系建设三年行动计划重点学科项目 (GWV-10.1-XK11)

作者简介

薛潘琪 (1995—), 女, 硕士生;
E-mail: pqxue18@fudan.edu.cn

通信作者

王霞, E-mail: xwang6@fudan.edu.cn

伦理审批 不需要

利益冲突 无申报

收稿日期 2021-02-05

录用日期 2021-05-13

文章编号 2095-9982(2021)07-0687-07

中图分类号 R12

文献标志码 A

引用

薛潘琪, 殷园园, 赵丹阳, 等. 南方某城市大型水厂出厂水有机污染物混合暴露的健康风险评估 [J]. 环境与职业医学, 2021, 38(7): 687-693.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2021.21058

Funding

This study was funded.

Correspondence to

WANG Xia, E-mail: xwang6@fudan.edu.cn

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2021-02-05

Accepted 2021-05-13

To cite

XUE Panqi, YIN Yuanyuan, ZHAO Danyang, et al. Health risk assessment of exposure to mixtures of organic pollutants in finished water in a large drinking water treatment plant from a city in southern China[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2021, 38(7): 687-693.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2021.21058

including polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides (OCPs), and phthalate esters (PAEs) in finished water from a large drinking water treatment plant in a southern city at the estuary of the Yangtze River, and evaluate potential health risk of exposure to mixtures of organic pollutants.

[Methods] Finished water samples from selected large drinking water treatment plant were collected. Solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to enrich and quantify the levels of organic pollutants in water samples, including PCBs, PAHs, OCPs, and PAEs. Non-carcinogenic and carcinogenic risks of exposure to individual organic compounds and mixtures were evaluated by health risk assessment method recommended by U.S. Environmental Protection Agency (EPA).

[Results] In the finished water samples, 6 PAEs, 6 PAHs, 5 OCPs, and 1 PCB were detected. The total concentration was $477.28 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, the concentrations of individual chemicals were in the range of $0.02\text{--}278.21 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and the concentrations of the four categories of chemicals were ranked as follows: PAEs>OCPs>PAHs>PCBs. This study assessed the non-carcinogenic risks of 11 detected chemicals in three categories. Under the central tendency exposure (CTE) and reasonable maximum exposure (RME) scenarios, the non-carcinogenic risks of exposure to mixtures of organic pollutants in each age group were at the levels of 10^{-5} and 10^{-4} , respectively, both much lower than 1.0, indicating an acceptable risk level. The carcinogenic risk assessment was performed on 6 detected organic substances, including 2, 3', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl (PCB167), chrysene (Chy), naphthalene (Nap), p, p'-dichlorodiphenyl dichloroethane (TDE), β -benzenehexachloride (β -BHC), and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). Under the CTE scenario, the lifetime carcinogenic risk of exposure to mixtures of organic pollutants (7.11×10^{-7}) was below the negligible risk level ($<10^{-6}$) recommended by U.S. EPA. Under the RME scenario, the lifetime carcinogenic risk (2.18×10^{-6}) was at the acceptable risk level ($10^{-6}\text{--}10^{-4}$); the lifetime carcinogenic risk of β -BHC (1.67×10^{-6}) was the highest among the 6 chemicals, accounting for 76.34% of the total lifetime carcinogenic risk. Moreover, oral ingestion and dermal contact were the two main exposure routes for the estimated carcinogenic risks of selected organic substances.

[Conclusion] Organic pollution exists in the finished water in the selected water plant, and the detected chemicals do not exceed the limits in U.S. EPA and China's drinking water quality standards. The lifetime carcinogenic risk of exposure to mixtures of organic pollutants in the finished water exceed the negligible risk level, and β -BHC is the major contributor. Although the carcinogenic risk is at the acceptable risk level, the potential carcinogenic risk from life-long exposure to the finished water should not be neglected.

Keywords: finished water; organic pollutant; polychlorinated biphenyls; polycyclic aromatic hydrocarbons; organochlorine pesticides; phthalate esters; non-carcinogenic risk; carcinogenic risk

工农业废水和生活污水对水环境造成持续污染,而水厂传统水处理工艺对水中污染物的去除效果不佳,导致饮用水中存在众多性质各异且含量较低的有机污染物。直接饮用或间接接触饮用水,将导致人体长期混合暴露于水中众多有机污染物,健康受到威胁^[1-2]。我国的长江三角洲地区经济发达,人口密集,在该区域的水源水和饮用水中能够不同程度地检出邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)以及多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)这4类有机物污染,虽在水中多以痕量水平存在,但这些有机污染物长期混合暴露对人类健康的危害不容忽视^[1, 3]。

美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)提出的健康风险评估模型,可以基于化学物质的环境浓度,评估通过多种途径混合暴露的化学物对人体的非致癌及致癌风险,可快速筛查饮用水有机污染物混合暴露的健康风险,并初步识别具有潜在健康危害的有机物^[3-6]。因此,本研究选取PAEs、PAHs、OCPs以及PCBs这4类物质作为目标有机污染物,利用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)仪,对位于长江入海口的

南方某城市某一大型氯胺消毒工艺自来水厂(供水人口300万,日供水量 $1.4\times 10^6 \text{ m}^3$)的出厂水进行检测,定量分析饮用水中4类共69种有机污染物种类和浓度水平,并采用EPA推荐的风险评估方法对出厂水中检出的单个有机物和混合暴露进行非致癌和致癌风险评估,以探究饮用水有机物混合暴露对人群健康的潜在影响。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

7890B-5977B GC-MS联用仪(Agilent, 美国), DB-5MS色谱柱($30\text{m}\times 0.25\text{mm}$, $0.25\mu\text{m}$; Agilent, 美国), DC-12H恒温水浴氮吹仪(上海安谱, 中国), Milli-Q Academic超纯水仪(Millipore, 美国)。

丙酮(色谱级)、正己烷(农残级)、二氯甲烷(农残级)、无水硫酸钠、玻璃棉(农残级)(上海安谱, 中国), 甲醇(色谱级; Merck, 德国), PCBs混合标准溶液(18种)、PAHs混合标准溶液(16种)、OCPs混合标准溶液(19种)、PAEs混合标准溶液(16种)、蔡- d_8 (o2si, 美国), 茚- d_{10} 、菲- d_{10} 、蒽- d_{12} (AccuStandard, 美国), XAD-2大孔吸附树脂、椰壳活性炭(孔径 $0.425\sim 0.850\text{mm}$; Sigma-Aldrich, 美国)。

1.2 水样采集与前处理

于2018年9月采集位于长江入海口的南方某城市某大型水厂出厂水400 L。按照赵亚萌等^[7]的方法进行水样采集及前处理。在水样采集前,先打开水龙头排水3~5 min,用待采集的出厂水水样润洗玻璃采样容器3遍后采集水样。水样采集后半小时内运回实验室进行水样前处理。采用XAD-2串联椰壳活性炭固相萃取技术富集水样中有机物,每40 L水样以20~30 mL·min⁻¹的流速依次通过填充有5 g XAD-2和2 g 椰壳活性炭的吸附柱各1根。吸附柱洗脱液于室温下挥干,甲醇复溶并氮吹浓缩至1 mL,加入内标物蔡-d₈、茈-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂待检。水样在采集、运输与前处理过程中注意避光。为保证水样在一段时期内的代表性,在采样的一周时间内每天采集一定量的水样。水样进行前处理时,将每日水样的有机提取物混合,随后进行GC-MS分析。

1.3 GC-MS 检测条件及质量控制

GC-MS 检测条件详见赵亚萌等^[7]的研究,PAHs、PAEs 和 PCBs 采用相同的检测条件一针进样,OCPs 单独进样。配制浓度梯度的PAHs、PAEs 和 PCBs 这3类物质混合的系列标准溶液以及OCPs 的系列标准溶液,同时加入内标,建立标准曲线,内标蔡-d₈终浓度(质量浓度,后称“浓度”)为5 μg·mL⁻¹,茈-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-d₁₂终浓度为2 μg·mL⁻¹。设置超纯水空白对照,以评估水样处理过程中是否存在污染。实验中使用的容器均采用玻璃器皿或聚四氟乙烯材质,玻璃容器超声并泡酸处理,用超纯水充分清洗后200℃烘烤6 h以上。

1.4 出厂水有机污染物健康风险评价

1.4.1 终生日均暴露量 (lifetime average daily dose, LADD) 本研究在出厂水中检出有机物中,对可获得物质特异性参数的有机物进行非致癌和致癌风险评估(见表1)^[4]。首先分别计算不同暴露途径(经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入)各有机物的LADD,计算公式如下所示:

$$m_{\text{oral}} = \frac{\rho \times V_{\text{IR}} \times F_{\text{EF}} \times t_{\text{ED}} \times I_{\text{CF}}(\text{oral})}{m_{\text{BW}} \times t_{\text{AT}}} \quad (1)$$

$$m_{\text{der}} = \frac{2V_{\text{FA}} \times I \times \rho \times \sqrt{\frac{6t_{\text{r}} \times t_{\text{t}}}{\pi}} \times F_{\text{EV}} \times F_{\text{EF}} \times t_{\text{ED}} \times S_{\text{SA}} \times I_{\text{CF}}(\text{der})}{m_{\text{BW}} \times t_{\text{AT}}} \quad (2)$$

$$m_{\text{inh}} = \frac{\rho \times I_{\text{HLC}} \times t_{\text{ET}} \times F_{\text{EF}} \times t_{\text{ED}} \times I_{\text{CF}}(\text{inh})}{R \times (T + 273.16) \times t_{\text{AT}}} \quad (3)$$

公式(1)~(3)中, m_{oral} 为经口摄入的LADD(mg·kg⁻¹·d⁻¹);

ρ 为本研究检测得的水中有机物浓度(ng·L⁻¹); V_{IR} 为日饮水量(L·d⁻¹); F_{EF} 为暴露频率(d·年⁻¹),本研究中取值为365; t_{ED} 为暴露持续时间(年); m_{BW} 为体重(kg); t_{AT} 为平均暴露时间(d),对于终生风险,AT为终生暴露时间; m_{der} 为皮肤接触的LADD(mg·kg⁻¹·d⁻¹); V_{FA} 为经水吸收分数(无量纲); I 为皮肤渗透系数(cm·h⁻¹); t_{r} 为每次事件中物质延迟时间(h·次⁻¹); t_{t} 为单次洗澡事件持续时间(min·次⁻¹); F_{EV} 为洗澡事件日频次(次·d⁻¹); S_{SA} 为暴露皮肤表面积(cm²); m_{inh} 表示呼吸吸入的LADD(mg·cm⁻³·d⁻¹); I_{HLC} 为亨利常数(atm·m³·mol⁻¹); t_{ET} 为每日洗澡暴露时间(min·d⁻¹); R 为气体常数,取值0.0821 L·atm·K⁻¹·mol⁻¹; T 为摄氏温度(°C); $I_{\text{CF}}(\text{oral})$ 、 $I_{\text{CF}}(\text{der})$ 、 $I_{\text{CF}}(\text{inh})$ 为各公式中的转换系数(无量纲)。年龄段划分与 V_{IR} 、 t_{r} 、 S_{SA} 、 t_{ET} 、 m_{BW} 这些人群暴露参数值均来自中国人群暴露参数手册^[6]; t_{ED} 、 F_{EV} 、 t_{AT} 这些暴露参数取值参考美国EPA暴露参数手册^[6]; 公式中物质特异性参数具体数值及数据来源见表1。

1.4.2 非致癌风险评估 单个有机物和混合暴露的非致癌风险评估计算公式如下:

$$V_{\text{HQ}}(\text{oral}) = m_{\text{oral}} / m_{\text{RfD}}(\text{oral}) \quad (4)$$

$$V_{\text{HQ}}(\text{der}) = m_{\text{der}} / m_{\text{RfD}}(\text{oral}) \times I_{\text{ABS}}(\text{GI}) \quad (5)$$

$$V_{\text{HQ}}(\text{inh}) = m_{\text{inh}} / \rho_{\text{RfC}} \quad (6)$$

$$V_{\text{HI}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n V_{\text{HQ}}(ij) \quad (7)$$

公式(4)~(7)中, $V_{\text{HQ}}(\text{oral})$ 、 $V_{\text{HQ}}(\text{der})$ 、 $V_{\text{HQ}}(\text{inh})$ 为危害熵,表示单一物质经口摄入、皮肤接触、呼吸吸入的非致癌风险。 $m_{\text{RfD}}(\text{oral})$ 为经口摄入参考剂量(mg·kg⁻¹·d⁻¹), ρ_{RfC} 为经呼吸吸入参考浓度(mg·m⁻³),只对蔡进行了呼吸吸入的非致癌风险评估,其 ρ_{RfC} 为0.003 mg·m⁻³,其余在本研究中进行非致癌风险评估的有机物参考剂量及数据来源见表1。 $I_{\text{ABS}}(\text{GI})$ 为胃肠吸收系数(无量纲),根据美国EPA^[8]推荐,本研究中各物质取值均为1。 V_{HI} 为危害指数,为 m 种物质在 n 种暴露途径下混合暴露的非致癌总风险。当 $V_{\text{HQ}}(\text{oral})$ 、 $V_{\text{HQ}}(\text{der})$ 、 $V_{\text{HQ}}(\text{inh})$ 或 $V_{\text{HI}} < 1.0$ 时,可认为非致癌风险较小,处于可接受水平;反之,则认为存在风险,应该引起重视。

1.4.3 致癌风险评估 单个有机物和混合暴露的致癌风险评估计算公式如下:

$$R_{\text{oral}} = m_{\text{oral}} \times f_{\text{SF}}(\text{oral}) \quad (8)$$

$$R_{\text{der}} = m_{\text{der}} \times [f_{\text{SF}}(\text{oral}) / I_{\text{ABS}}(\text{GI})] \quad (9)$$

$$R_{\text{inh}} = m_{\text{inh}} \times V_{\text{IUR}} \quad (10)$$

$$R_{\text{total}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n R_{ij} \quad (11)$$

公式(8)~(11)中, R_{oral} 、 R_{der} 、 R_{inh} 分别为单一化

表 1 有机污染物物质特异性参数
Table 1 Chemical-specific parameters of organic pollutants

物质名称 Compound name	英文全称 Full name in English	缩写 Abbreviation	I^a / ($\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$)	I_{HLC}^b / ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	V_{FA}^a	$t_{1/2}^c$ / ($\text{h}\cdot\text{次}^{-1}$)	$m_{\text{STD (oral)}}^c$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)	$f_{\text{SF (oral)}}^c$ / ($\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$)	V_{IUR}^c / ($\text{m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$)
PCBs									
多氯联苯 167	2, 3', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl	PCB167	1.43	—	1	11.00	—	3.90	—
PAHs									
蒽	chrysene	Chy	4.70×10^{-1}	5.23×10^{-6}	1	2.03	—	1.00×10^{-3}	6.00×10^{-7}
芘	acenaphthene	Ace	8.60×10^{-2}	1.84×10^{-4}	1	7.68×10^{-1}	6.00×10^{-2}	—	—
萘	naphthalene	Nap	4.70×10^{-2}	4.40×10^{-4}	1	5.60×10^{-1}	2.00×10^{-2}	—	3.40×10^{-5}
菲	phenanthrene	Phe	1.40×10^{-1}	4.23×10^{-5}	1	1.06	3.00×10^{-1}	—	—
蒎	anthracene	Ant	1.42×10^{-1}	4.88×10^{-5}	1	1.05	3.00×10^{-1}	—	—
芘	pyrene	Pyr	2.01×10^{-1}	1.19×10^{-5}	1	1.43	3.00×10^{-2}	—	—
OCPs									
滴滴滴	p, p'-dichlorodiphenyl dichloroethane	TDE	1.80×10^{-1}	6.60×10^{-6}	0.8	6.65	2.00×10^{-3}	2.40×10^{-1}	6.90×10^{-5}
β-六六六	β-benzenehexachloride	β-BHC	2.06×10^{-2}	4.40×10^{-7}	1	4.47	—	1.80	5.30×10^{-4}
甲氧滴滴涕	methoxychlor	MXC	4.28×10^{-2}	2.03×10^{-7}	1	9.07	5.00×10^{-3}	—	—
PAEs									
邻苯二甲酸-2-乙基己酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	2.50×10^{-2}	2.70×10^{-7}	0.8	16.60	2.00×10^{-2}	1.40×10^{-2}	2.40×10^{-6}
邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate	DMP	1.40×10^{-3}	1.97×10^{-7}	1	1.31	1.00×10^{-1}	—	—
邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate	DEP	3.90×10^{-3}	6.10×10^{-7}	1	1.87	8.00×10^{-1}	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	di-n-butyl phthalate	DnBP	2.40×10^{-2}	1.81×10^{-6}	0.9	3.86	1.00×10^{-1}	—	—

[注] a：参数值来自美国EPA的超级基金风险评估指南(Risk Assessment Guidance for Superfund, RAGS)^[8]。b：参数值来自美国国家医学图书馆(National Library of Medicine, NLM)的有害物质数据库(Hazardous Substances Data Bank, HSDB)。c：参数值来自美国EPA综合风险信息系统(Integrated Risk Information System, IRIS)。—：参数值不可获得。

[Note] a: Data of these parameters are derived from U.S. EPA Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)^[8]. b: Values of these parameters are derived from Hazardous Substances Data Bank (HSDB) of U.S. National Library of Medicine (NLM). c: Data of these parameters are obtained from U.S. EPA's Integrated Risk Information System (IRIS). —: Data are unavailable.

学物经口摄入、皮肤接触和呼吸吸入的致癌风险, R_{total} 为 m 种化学物在 n 种暴露途径下混合暴露的总致癌风险。 $f_{\text{SF (oral)}}$ 为经口致癌斜率因子 ($\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\text{mg}^{-1}$), V_{IUR} 为单位吸入风险 ($\text{m}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$)。在本研究中进行致癌风险评估的有机物参数值及数据来源见表 1。本研究参考 Yin 等^[5] 的年龄分组方法, 将中国人群暴露参数手册的年龄分组重新划分, 合并为三个年龄段 ($0\sim<9$ 、 $9\sim<18$ 、 ≥ 18 岁)。 $R<10^{-6}$ 表示致癌风险可忽略; $10^{-6}\sim10^{-4}$ 表示介于可接受的水平但不可忽视其可能的风险; $>10^{-4}$ 表示风险超过可接受水平, 需要采取行动降低风险^[9]。

1.4.4 不同暴露场景的健康风险评估 在集中趋势暴露 (central tendency exposure, CTE) 场景下, 采用暴露参数的第 50 百分位数值来估算健康风险, 用来估计一般暴露状况的风险大小。合理的最大暴露 (reasonable maximum exposure, RME) 场景的风险评估是采用暴露参数的第 95 百分位数值来估计健康风险, 表示合理预期发生在某个地点的最大暴露状况, 可估计最大的潜在风险。

2 结果

2.1 出厂水有机污染物检出情况

本研究在该水厂出厂水中检测 4 类 69 种目标物, 共检出 4 类 18 种有机污染物, 包括 6 种 PAEs 类物质、6 种 PAHs 类物质、5 种 OCPs 类物质和 1 种 PCBs 类物质 (见表 2), 其余物质均低于检出限。该水厂出厂水中所有检出有机物浓度总和为 $477.28\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 单类有机物检出浓度普遍处于较低水平。其中 PAEs 类浓度最高, 占总浓度的 95.12%, 检出的 6 种 PAEs 类物质中 DIBP 浓度最高 ($278.21\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 其余三类物质检出浓度占总浓度的比例均较低, OCPs 类检出物质占总浓度的 2.70%, PAHs 类占比为 2.18%, 而 PCBs 类只检测到超痕量 ($0.02\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 PCB167。

2.2 出厂水有机污染物非致癌风险

本研究对 3 类 11 种可获得物质特异性参数和参考剂量的检出有机物进行了非致癌风险评估, 包括 5 种 PAHs、2 种 OCPs、4 种 PAEs。在 CTE 暴露场景下, 不同年龄段的有机物混合暴露非致癌风险均在 10^{-5} 水

平, 远低于1.0。三种暴露途径中, 经口摄入是导致非致癌风险的主要途径, 其各年龄段的非致癌风险处于 10^{-5} 水平。在三类物质中, 三种途径混合暴露的各年龄段非致癌风险均以PAEs为主。各年龄段混合暴露非致癌风险以0~9岁最高(9.48×10^{-5}), 但三个年龄段的风险值均处于同一数量级。在RME暴露场景下, 不同年龄段的有机物混合暴露非致癌风险虽处于 10^{-4} 水平, 但也远低于1.0。各暴露途径和年龄段的非致癌风险分布特征与CTE暴露场景相似。见图1。

2.3 出厂水有机污染物致癌风险

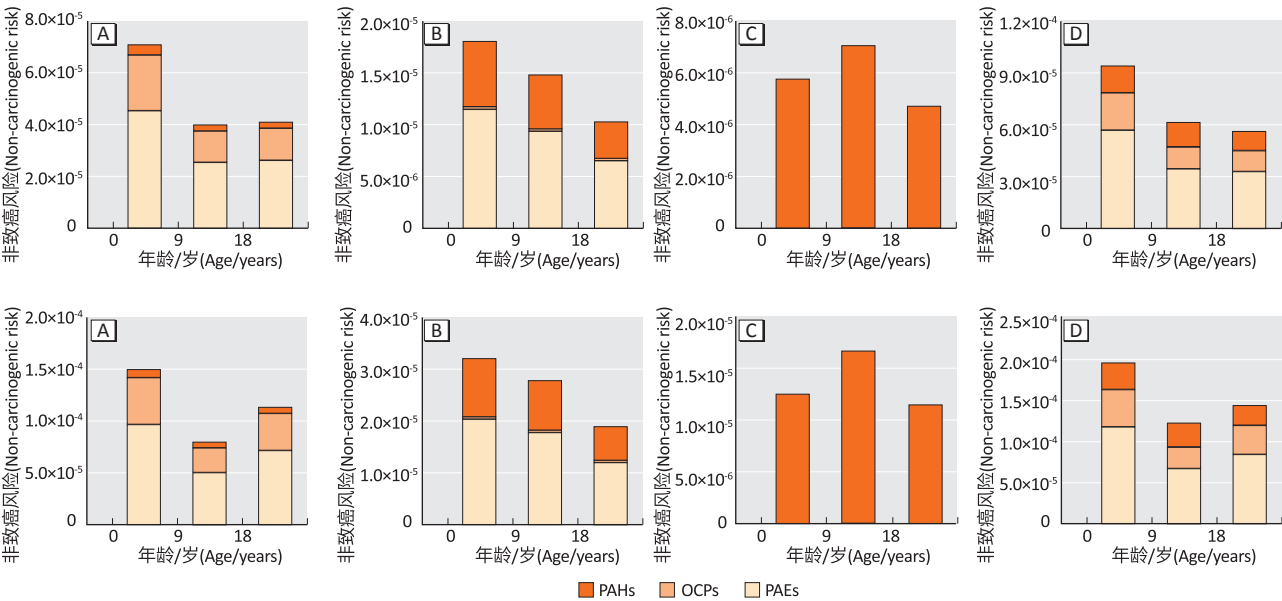
本研究对6种可获得物质特异性参数和致癌性参数的检出有机物进行了致癌风险评估(见表3), 包括PCB167、PAHs类(Chy和Nap)、OCPs类(TDE和 β -BHC)、DEHP。在CTE暴露场景下, 6种有机物混合暴露的终生致癌风险总和为 7.11×10^{-7} , 未超过美国EPA推荐的可忽视水平($<10^{-6}$), 其中 β -BHC占总致癌风险的80.48%。在暴露途径上, 经口摄入的致癌风险(4.25×10^{-7})与皮肤接触的致癌风险(2.85×10^{-7})数量级相近, 均远高于经呼吸的致癌风险(9.72×10^{-10})。在RME暴露场景下, 6种有机物混合暴露的终生致癌风险总和为 2.18×10^{-6} , 超过 10^{-6} , 处于可接受风险水平($10^{-6}\sim 10^{-4}$), 其中终生致癌风险最高的仍是 β -BHC(1.67×10^{-6}), 其次为PCB167(4.93×10^{-7})。在暴露途径上与CTE暴露场景相似, 经口摄入与皮肤接触对总致

癌风险贡献率远高于呼吸吸入途径。

表2 南方某城市某大型水厂出厂水有机提取物中检出污染物种类及浓度

Table 2 Concentrations of detected organic pollutants in organic extracts of finished water in a large drinking water treatment plant from a city in southern China

物质类别 Category	物质名称 Compound name	英文全称(缩写) Full name (Abbreviation)	浓度/(ng·L ⁻¹) Concentration/ (ng·L ⁻¹)
PCBs	多氯联苯 167	2, 3', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl (PCB167)	0.02
PAHs	菲	phenanthrene (Phe)	7.40
	蒽	anthracene (Ant)	1.33
	苊	acenaphthene (Ace)	0.64
	芘	pyrene (Pyr)	0.61
	蒾	chrysene (Chy)	0.26
	萘	naphthalene (Nap)	0.16
OCPs	β -六六六	β -benzenehexachloride (β -BHC)	6.66
	α -硫丹	α -endosulfan	3.37
	β -硫丹	β -endosulfan	1.76
	滴滴涕	p, p'-dichlorodiphenyl dichloroethane (TDE)	0.64
PAEs	甲氧滴滴涕	methoxychlor (MXC)	0.46
	邻苯二甲酸二异丁酯	diisobutylphthalate (DIBP)	278.21
	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate (DEP)	69.24
	邻苯二甲酸二丁酯	di-n-butyl phthalate (DnBP)	40.75
	邻苯二甲酸二苯酯	diphenyl phthalate (DPHP)	37.38
	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate (DMP)	26.47
	邻苯二甲酸-2-乙基乙酯	bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1.92



[注] A: 经口摄入; B: 皮肤接触; C: 呼吸吸入; D: 三种途径混合暴露。

[Note] A: Ingestion; B: Dermal absorption; C: Inhalation; D: Mixed exposure by three routes.

图1 CTE (上一行)、RME (下一行) 场景下各年龄段不同暴露途径的南方某城市某大型水厂出厂水有机污染物非致癌风险
Figure1 Non-carcinogenic risks of organic pollutants in finished water in a large drinking water treatment plant from a city in southern China by different exposure routes in different age groups under CTE (upper) and RME (lower) scenarios

表3 南方某城市某大型水厂出厂水有机污染物不同暴露途径终生致癌风险
Table 3 Lifetime carcinogenic risk of organic pollutants in finished water in a large drinking water treatment plant from a city in southern China by different exposure routes

物质 Chemical	CTE					RME				
	经口摄入 Ingestion	皮肤接触 Dermal absorption	呼吸吸入 Inhalation	R_{total}	贡献率/% Contribution/%	经口摄入 Ingestion	皮肤接触 Dermal absorption	呼吸吸入 Inhalation	R_{total}	贡献率/% Contribution/%
PCB167	3.12×10^{-9}	1.28×10^{-7}	—	1.31×10^{-7}	18.44	8.03×10^{-9}	4.85×10^{-7}	—	4.93×10^{-7}	22.62
Chy	9.03×10^{-12}	5.21×10^{-11}	1.86×10^{-13}	6.13×10^{-11}	0.01	2.33×10^{-11}	1.99×10^{-10}	4.50×10^{-13}	2.22×10^{-10}	0.01
Nap	—	—	5.47×10^{-10}	5.47×10^{-10}	0.08	—	—	1.32×10^{-9}	1.32×10^{-9}	0.06
TDE	5.33×10^{-9}	9.48×10^{-11}	6.66×10^{-11}	5.49×10^{-9}	0.77	1.38×10^{-8}	1.76×10^{-10}	1.61×10^{-10}	1.41×10^{-8}	0.65
β-BHC	4.16×10^{-7}	1.56×10^{-7}	3.58×10^{-10}	5.72×10^{-7}	80.48	1.07×10^{-6}	5.95×10^{-7}	8.61×10^{-10}	1.67×10^{-6}	76.43
DEHP	9.34×10^{-10}	6.55×10^{-10}	2.84×10^{-13}	1.59×10^{-9}	0.22	2.41×10^{-9}	2.50×10^{-9}	6.86×10^{-13}	4.91×10^{-9}	0.23
R_{total}	4.25×10^{-7}	2.85×10^{-7}	9.72×10^{-10}	7.11×10^{-7}	—	1.09×10^{-6}	1.08×10^{-6}	2.34×10^{-9}	2.18×10^{-6}	—
贡献率/% (Contribution/%)	59.82	40.05	0.14	—	—	50.21	49.68	0.11	—	—

[注 (Note)] PCB167：多氯联苯 167 (2, 3', 4, 4', 5, 5'-hexachlorobiphenyl)；Chy：蒎 (chrysene)；Nap：萘 (naphthalene)；TDE：滴滴涕 (p, p'-dichlorodiphenyl dichloroethane)；β-BHC：β-六六六 (β-benzenehexachloride)；DEHP：邻苯二甲酸-2-乙基乙酯 [bis(2-ethylhexyl) phthalate]。

3 讨论

本研究中的南方城市位于长江入海口，人口密集，该水厂水源地水库取水自长江，为该市主要的自来水厂之一，日供水量可达140万吨，供水人口超过300万，水厂供水水质安全对居民健康有重要影响。该水厂出厂水中检出的4类目标有机污染物浓度水平总体较低。其中检出浓度最高的PAEs被用作增塑剂在环境中广泛存在，Shi等^[1]在以淮河、太湖和长江为水源的饮用水水样中均检出了PAEs类物质。饮用水常规水处理工艺对PAEs的去除效果不佳，且水处理过程中塑料管材也会带来一些PAEs类物质的污染。美国EPA和我国GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中规定DEHP的限值分别为6、8 μg·L⁻¹，GB5749—2006规定DnBP和DEP的限值分别为3、300 μg·L⁻¹，本研究出厂水中DEHP、DnBP和DEP的浓度水平均未超过上述限值。PAHs、OCPs和PCBs属于持久性有机污染物，具有生物蓄积性和生物放大效应，能够对环境 and 人类健康造成深远危害。以往研究在全国31个省份的78个城市的饮用水样品中均检出了至少一种PAHs，浓度范围为3.89~231.39 ng·L⁻¹^[3]，而本研究中检出的PAHs浓度水平与之相比并不高。本研究出厂水中检出的OCPs浓度水平也在以淮河、太湖或长江水为水源水的饮用水OCPs的浓度范围(0~29.83 ng·L⁻¹)^[1]之内，其中MXC浓度水平远低于美国EPA规定限值(40 μg·L⁻¹)。美国EPA与GB 5749—2006均将饮用水中PCBs总量的限值规定为0.5 μg·L⁻¹，而本研究中其检出浓度远未超标。本研究出厂水中检出的18种有机污染物中，6种PAHs类物质和4种OCPs类物质均属于美国EPA水中优控

污染物^[10]。出厂水中检出的DEHP、Nap和Chy属于国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)规定的2B类人类致癌物。

本研究中进行非致癌风险评估时，以9岁和18岁作为年龄段划分的两个年龄点，对暴露参数手册中的年龄分组进行合并，是考虑到人群暴露参数值的年龄分布特征，即6~<9岁人群经体重调整的日饮水量相较于9~12岁更接近3~6岁人群，且经体重调整的日饮水量在18岁以下及18岁及以上的人群之间差异明显^[5]。该水厂出厂水中有机污染物混合暴露的非致癌风险远低于1.0，表明该风险处于可接受的范围。

该水厂出厂水中6种有机污染物混合暴露在RME场景下的终生致癌风险总和虽处于可接受风险水平(10⁻⁶~10⁻⁴)，但仍不可忽视^[9]，提示可采取进一步措施以降低风险。β-BHC是本研究中OCPs类检出浓度最高的一种物质，RME场景下其终生致癌风险高于10⁻⁶，是本研究中有机污染物混合暴露终生致癌风险的主要贡献物。β-BHC属于六六六的同分异构体之一，虽然1983年开始我国禁止生产六六六，但由于其曾在农业中广泛应用以及其持久性有机污染物的特性，近年来仍能在环境样品中检出，而β-BHC是六六六最稳定的异构体，其他异构体在环境中可向它转化，因此本研究中检出β-BHC可能来自以往六六六的残留^[2]。总之，致癌风险评估结果提示，该水厂出厂水有机污染物混合暴露可能对人群健康构成潜在威胁，可优化升级水厂水处理工艺以降低出厂水中有机污染物的浓度水平。

本研究仅采用GC-MS检测方法并使用弱极性的

DB-5MS 色谱柱,主要针对水中非极性或极性较低的半挥发性有机污染物,而水中有机污染物构成复杂、性质各异,若要全面分析以反映水中有机污染谱,需要进一步结合多种富集检测技术深入分析研究。由于有机物特异性参数无法全部获得,本研究无法对全部检出有机物进行健康风险评估,这可能导致低估实际混合暴露的健康风险。本研究中采用简单相加模型进行混合暴露的健康风险评估,因为美国 EPA 的 RAGS^[4] 建议,进行多物质混合暴露风险评估时,若总致癌风险低于 0.1,可忽略总致癌风险确切值与采用简单相加模型计算的总致癌风险值之间的差异;当物质交互作用数据缺乏时,对致癌和非致癌风险均可采用简单相加模型。使用简单相加模型是评估混合暴露健康风险的有效手段,但也存在无法考量污染物间可能存在的协同或拮抗作用的不足。同时,居民的饮水习惯(如饮用纯净水或煮沸后的自来水等)会对人体通过饮用水的有机物实际摄入量产生影响;并且除饮用水外,人体也可通过食物、空气污染物等其他途径摄入本研究中的目标有机物。因此,本研究对饮用水中这 4 类有机污染物的健康风险评估是初步的。本研究采样周期较短,可作为饮用水有机污染物混合暴露健康风险的初筛研究,后续可进一步开展长期的水中有机污染物监测,以更全面地探索饮用水有机污染特征及混合暴露的健康风险。

本研究结果表明,南方某城市某大型水厂出厂水存在一定程度的有机物污染,虽然出厂水中有机物混合暴露的非致癌风险处于可接受水平,但不可忽视其终生总致癌风险,尤其是有机氯农药 β -BHC 可能存在致癌风险,提示该水厂可改进水处理工艺以降低人群长期低剂量暴露于水中有机污染物的潜在健康风险。

参考文献

- [1] SHI P, ZHOU S, XIAO H, et al. Toxicological and chemical insights into representative source and drinking water in eastern China [J]. *Environ Pollut*, 2018, 233 : 35-44.
- [2] HAN D, CURRELL MJ. Persistent organic pollutants in China's surface water systems [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 580 : 602-625.
- [3] ZHANG Y, ZHANG L, HUANG Z, et al. Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China : composition, distribution and influencing factors [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 177 : 108-116.
- [4] United States Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for superfund : volume I : human health evaluation manual (Part A) : interim final [R]. Washington, DC : United States Environmental Protection Agency, 1989.
- [5] YIN Y, LI T, KUANG D, et al. Probabilistic health risk assessment of nitrosamines in drinking water of Shaoxing, Zhejiang, China [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26 (6) : 5485-5499.
- [6] CHEN Z, YANG L, HUANG Y, et al. Carcinogenic risk of *N*-nitrosamines in Shanghai drinking water : Indications for the use of ozone pretreatment [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53 (12) : 7007-7018.
- [7] 赵亚萌, 赵丹阳, 王翔, 等. 固相萃取-气质联用测定饮用水中七类半挥发性有机物 [J]. *环境与职业医学*, 2018, 35 (7) : 654-660.
ZHAO YM, ZHAO DY, WANG X, et al. Determination of seven categories of semi-volatile organic chemicals in drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Environ Occup Med*, 2018, 35 (7) : 654-660.
- [8] United States Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for superfund volume I : Human health evaluation manual (Part E), supplemental guidance for dermal risk assessment [R]. Washington, DC : United States Environmental Protection Agency, 2004.
- [9] ZHU Y, TAO S, SUN J, et al. Multimedia modeling of the PAH concentration and distribution in the Yangtze River Delta and human health risk assessment [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 647 : 962-972.
- [10] United States Environmental Protection Agency. Priority pollutant list [R]. Washington, DC : United States Environmental Protection Agency, 2014.

(英文编辑:汪源;责任编辑:王晓宇)